

MACHINE PREPARED TRANSLATION OF JP 7-033756

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of gamma-butyrolactone which is a compound useful as synthetic powder, such as a solvent and pyrrolidones, especially about the manufacturing method of lactone.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many proposals are made about the approach for hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, and manufacturing lactone conventionally.

[0003] For example, the approach of hydrogenating a succinic anhydride, using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ as a catalyst is indicated by the U.S. Pat. No. 3,957,827 number. Moreover, using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ as a catalyst, an organic amine compound is made to live together in this, and the technique which shortens reaction time is indicated by the U.S. Pat. No. 4,485,246 number. Furthermore, the method of making an organic acid live together in $\text{Ru}(\text{acac})_3$ and a trioctyl phosphine at the hydrogenation reaction of a succinic anhydride is indicated by JP,64-25771,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although it is known that a reaction will advance under comparatively mild conditions when using a ruthenium compound as a catalyst by the liquid phase homogeneous system, a ruthenium compound has low catalytic activity and has the fault which a reaction takes long duration. Moreover, by the approach of making the organic amine compound of a publication living together, a hydrochloride cannot generate in a U.S. Pat. No. 4,485,246 number with the hydrochloric acid and the organic amine compound which are produced from $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, and it cannot react to it according to a homogeneous system. Furthermore, if the method of making an organic acid live together in $\text{Ru}(\text{acac})_3$ and a trioctyl phosphine given in JP,64-25771,A uses a maleic anhydride as a raw material, it is indicated that yield falls remarkably.

[0005] the purpose of this invention -- as a raw material -- saturation -- and -- or in hydrogenating a partial saturation dicarboxylic acid anhydride, it is in offering the approach of manufacturing lactone, especially gamma-butyrolactone by high activity and high yield under a comparatively mild condition.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons find out that hydrogenation activity improves by adding tertiary alcohol under a ruthenium compound and organic phosphine compound existence, and came to complete this invention.

[0007] That is, in hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, this invention relates to the manufacture approach of the lactone characterized by adding tertiary alcohol and hydrogenating under existence of a ruthenium compound and an organic phosphine compound. This invention is explained to a detail below.

[0008] In this invention, the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid is used as a raw material. Although there is especially no limit in the class of anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid, a carbon number can use the anhydride of the dicarboxylic acid of 4 to 10 suitably. Specifically, a maleic anhydride, a succinic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, an anhydrous methyl succinic acid, an anhydrous glutaric acid, etc. are mentioned. A maleic anhydride and a succinic anhydride are used more preferably among these. Moreover, if the dicarboxylic acid anhydride of the saturation which is a raw material, or partial saturation has the the same hydrogenation product, it may be mixed by what kind of ratio.

[0009] In this invention, a ruthenium compound is used as a catalyst. Although there is especially no limit in a ruthenium compound, various kinds of inorganic compounds, organic compounds, or complex compounds of a ruthenium etc. can be used. concrete -- ruthenium chloride and bromination -- inorganic-acid salts, such as a ruthenium, an iodation ruthenium, and a nitric-acid ruthenium, -- Chelate compounds, such as organic-acid salts, such as an acetic-acid ruthenium, and a tris (acetylacetone) ruthenium, A dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro tris (triphenyl phosphine) hydride ruthenium, Organic phosphine complex compounds, such as a dichloro tetrakis (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro dicarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, and a tricarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, etc. are raised.

[0010] Furthermore, a chloro hydride carbonyl tris (triphenyl phosphine) ruthenium, Organic phosphine complex compounds, such as a bis(tri-n-butyl phosphine) tricarbonyl ruthenium, Tetra-carbonyl ruthenium acid 2 potassium, a PENTA carbonyl ruthenium, A dibromo tricarbonyl ruthenium, dodecacarbonyl triruthenium, Carbonyl complex compounds, such as a tetra-HIDORI dodecacarbonyl ruthenium, a tetra-carbonyl dihydrido ruthenium, OKUTADEKA carbonyl hexa ruthenium acid JISESHIUMU, and undeca carbonyl hydride triruthenium acid tetra-phenyl phosphonium, etc. are mentioned. The 100 mols of the range of 0.001 to ten mols of the amount of this ruthenium compound used are preferably good from 0.00001 as a ruthenium in 1l. of reaction solutions.

[0011] In this invention, an organic phosphine compound is used with a ruthenium compound. An organic phosphine compound configures depending on a ruthenium compound, and although there are what forms a ruthenium complex, and a thing which exchanges ligands, it does not interfere at all. For example, a desired ruthenium organic phosphine complex may be compounded and used in reaction mixture if needed, and by the well-known approach, a ruthenium compound and an organic phosphine compound are made to react beforehand, and even if it compounds and uses a ruthenium organic phosphine complex, it does not interfere. Of course, it cannot be overemphasized that it is

also good to make a ruthenium compound and an organic phosphine compound live together in the system of reaction.

[0012] If, as for the organic phosphine compound used by this invention, the phosphine is contained in intramolecular, there is especially no limit and it can use the organic phosphine compound of various kinds of aliphatic series and aromatic series.

Specifically, alkyl aryl phosphines, such as thoria reel phosphines, such as trialkylphosphine, such as Tori (n-butyl phosphine), Tori (t-butyl phosphine), Tori (n-octyl phosphine), and tri-cyclohexyl phosphine, triphenyl phosphine, a tritolyl phosphine, and the Tori (methoxy tolyl) phosphine, a dimethylphenyl phosphine, a diethyl phenyl phosphine, and ethyl diphenylphosphine, are mentioned to intramolecular as an organic mono-phosphine which has one phosphine.

[0013] Moreover, bis-diaryl phosphino ferrocenes, such as 1, a 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene, 1, and a 1'-bis(JITORIRU phosphino) ferrocene, are mentioned to intramolecular as organic diphosphine which has two phosphines. Preferably, they are 1 and a 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene. These organic phosphine compounds can be used combining a kind or two sorts or more.

[0014] The 100 mols of the amount of the organic phosphine compound used by this invention are preferably used from 0.1 in 0.5 to 50 mols to one mol of ruthenium catalysts. Addition effectiveness sufficient in less than 0.1 mols is not discovered, but when 100 mols are exceeded, there is a possibility that activity may fall remarkably.

[0015] Moreover, in this invention, it reacts to the system of reaction by adding tertiary alcohol. As tertiary alcohol, tertiary butyl alcohol, tertiary amyl alcohol, 2-ethyl-2-butanol, triethyl carbinol, 1, and 1-dimethylbenzyl alcohol, 1-methyl-1-phenyl benzyl alcohol, a dimethylphenyl carbinol, a diphenyl methyl carbinol, a triphenyl carbinol, 3-ethyl -5, a 5-dimethyl 3-hexanol, etc. are mentioned, for example. Preferably, they are tertiary butyl alcohol, tertiary amyl alcohol, 1, and 1-dimethylbenzyl alcohol, 1-methyl-1-phenyl benzyl alcohol, a triethyl carbinol, a triphenyl carbinol, 3-ethyl -5, and a 5-dimethyl-3-hexanol.

[0016] The 100 mols of the amount of the tertiary alcohol used are preferably used from 0.05 in 0.1 to 50 mols to the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid.

[0017] As a solvent used in this invention, it does not react with a substrate, but is inactive at a hydrogenation reaction. If it does not react with the lactone which is furthermore a product, there will be especially no limit. For example, diethylether, dimethoxyethane, a jig lime, a TORIGU lime, Ether, such as tetraglyme, a tetrahydrofuran, and dioxane, Aliphatic hydrocarbon, such as n-hexane and a cyclohexane, benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as ethylbenzene, a cumene, and diisopropylbenzene, Ureas, such as amides, such as lactone, such as gamma-butyrolactone, 2-pyrrolidone, and N-methyl pyrrolidone, N and N, N', N'-tetramethylurea, N, and N'-dimethyl imidazo RIJION, are mentioned. The amount of this solvent used will

not be limited at all, if it is extent which a raw material dissolves in reaction temperature.

[0018] The reaction by the approach of this invention is carried out under warming and hydrogen pressurization. Especially a limit may not be in the reaction approach and you may be the reaction approach of a circulation type, a batch process, or a half-batch process.

[0019] 50-250 degrees C of reaction temperature are usually 120-230 degrees C preferably. When temperature is made higher than this, a upward tendency has a side reaction product, and if temperature is conversely made lower than this, it will become disadvantageous in respect of a reaction rate. moreover, the pressure of hydrogen -- usually -- 10-200kg/cm²G -- 15-120kg/cm²G is chosen preferably. From this, with high pressure, it is unnecessary on equipment and economy, and with low voltage, a reaction rate becomes slow from this, and it becomes disadvantageous.

[0020] Although it is difficult to decide the range generally in order to change by the method or the reaction approach of setup, such as temperature, a pressure, and the amount of catalysts, in a batch process and a half-batch process, 1 - 10 hours of reaction time are usually preferably good for 1 to 30 hours. Although reaction time may be longer than 30 hours, a reaction advances enough within the limits of this. On the other hand, a high invert ratio may not be obtained in less than 1 hour. Moreover, in a continuous system reaction, the residence time is good in 0.1 - 10 hours.

[0021]

[Example] Hereafter, although an example explains this reaction in more detail, this reaction is not limited only to these examples.

[0022] After teaching 0.98g [of maleic anhydrides] (10mmol), and dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium 29mg (0.03mmol), 1, 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene 33mg (0.06mmol), tertiary butyl alcohol 0.92g (12.4mmol), and tetraglyme 10ml to the autoclave made from stainless steel of 1100ml of examples and permuting the inside of a system by it enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 50kg/cm²G. The temperature up was carried out to 200 degrees C, carrying out heating churning, and the hydrogenation reaction was performed for 2 hours.

[0023] The autoclave was cooled to the room temperature after reaction termination, hydrogen was purged continuously, and reaction mixture was taken out. As a result of gas chromatography's analyzing reaction mixture, the yield of gamma-butyrolactone was 71.8-mol% to the maleic anhydride of a raw material.

[0024] It reacted like the example 1 except having not used example of comparison 1 tertiary butyl alcohol. As a result of analyzing reaction mixture, the yield of gamma-butyrolactone was 49.3-mol% to the maleic anhydride of a raw material.

[0025] Reaction and analysis were performed by the same approach as an example 1 except having changed an example 2 - 6 tertiary butyl alcohol into various alcohol. A

result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

実施例	アルコール	アルコール使用量 g (mmol)	γ -ブチロラク톤の収率 (%)
2	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	0.94 (10.6)	70.9
3	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Ph} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	2.03 (10.2)	62.7
4	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	2.61 (10.0)	67.9
5	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	1.18 (10.1)	75.2
6	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{t-Bu} \end{array}$	1.51 (10.5)	78.7

[0027] It reacted by the same approach as an example 1 except having used tertiary amyl alcohol instead of an example 7 - 9 tertiary butyl alcohol, and having changed the amount used. A result is shown in Table 2.

[0028]

[Table 2]

実施例	使用量 g (mmol)	γ -ブチロラク톤の収率 (%)
7	0.15 (1.7)	63.2
8	0.50 (5.7)	69.8
9	1.89 (21.5)	71.7

[0029] 1.0g (10mmol) of succinic anhydrides was used instead of the example 10 maleic anhydride, and it reacted like the example 2 except having made reaction temperature into 180 degrees C. As a result of analyzing reaction mixture, the yield of gamma-butyrolactone was 71.7-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0030] It reacted by the same approach as an example 1 except having changed the example 2 of a comparison - 6 tertiary butyl alcohol into other alcohol (10mmol). A result is shown in Table 3.

[0031]

[Table 3]

比較例	アルコール	γ -ブチロラク톤の収率 (%)
2	メタノール	5.3
3	エタノール	7.9
4	n-ブタノール	7.2
5	2-ブタノール	36.9
6	シクロヘキサノール	33.9

[0032]

[Effect of the Invention] according to this invention -- as a raw material -- saturation -- and -- or in hydrogenating a partial saturation dicarboxylic acid anhydride by the liquid phase homogeneous system, lactone can be manufactured by high activity and high yield by adding tertiary alcohol to the system of reaction under existence of a ruthenium compound and an organic phosphine compound.

CLAIMS

[Claim 1] The manufacture approach of the lactone characterized by in hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system under existence of a ruthenium compound and an organic phosphine compound adding tertiary alcohol and hydrogenating.

[Claim 2] The manufacture approach of lactone according to claim 1 that the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid is an anhydride of a succinic acid and/or a maleic acid, and lactone is gamma-butyrolactone.

[Claim 3] The manufacture approach of lactone according to claim 1 or 2 that an organic phosphine compound is a bis(diaryl phosphino) ferrocene.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33756

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24		X 8017-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-156708

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 佐藤 晶

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名5-4-10

(54) 【発明の名称】 ラクトン類を製造する方法

(57) 【要約】

【目的】 飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を、
温和な条件下かつ高収率でラクトン類を製造する方法を
提供する。

【構成】 液相均一系で無水マレイン酸を水素化シヤープ
チロラクトンを製造する際に、ルテニウム化合物及びピ
ス（ジアリールホスフィノ）フェロセンの存在下、第三
級アルコールを添加して反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合物の存在下、液相均一系で飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、第三級アルコールを添加して水素化することを特徴とするラクトン類の製造方法。

【請求項2】飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物が、コハク酸及び／又はマレイン酸の無水物であり、ラクトン類がγ-ブチロラクトンである請求項1に記載のラクトン類の製造方法。

【請求項3】有機ホスフィン化合物が、ビス（ジアリールホスフィノ）フェロセンである請求項1又は2に記載のラクトン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特に溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物である、γ-ブチロラクトンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば米国特許3,957,827号には $RuCl_2(PPh_3)_3$ を触媒として用いて無水コハク酸を水素化する方法が記載されている。また米国特許4,485,246号には、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ を触媒として用い、これに有機アミン化合物を共存させ、反応時間を短縮する技術が記載されている。更に、特開昭64-25771号公報には無水コハク酸の水素化反応で $Ru(acac)_3$ とトリオクチルホスフィンに有機酸を共存させる方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】液相均一系でルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、比較的温和な条件下で反応が進行することが知られているが、ルテニウム化合物は触媒活性が低く、反応に長時間を要する欠点がある。また、米国特許4,485,246号に記載の有機アミン化合物を共存させる方法では、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ から生じる塩酸と有機アミン化合物により塩酸塩が生成し、均一系で反応を行なうことができない。更に特開昭64-25771号公報に記載の、 $Ru(acac)_3$ とトリオクチルホスフィンに有機酸を共存させる方法は、無水マレイン酸を原料にすると著しく収率が低下することが記載されている。

【0005】本発明の目的は、原料として飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、比較的温和な条件下、高活性かつ高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供することに

ある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を行った結果、ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合物存在下、第三級アルコールを添加することによって水素化活性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合物の存在下、液相均一系で飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、第三級アルコールを添加して水素化することを特徴とするラクトン類の製造方法に関するものである。以下本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明においては、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を原料として用いる。飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物の種類に特に制限はないが、好適には炭素数が4から10のジカルボン酸の無水物を用いることができる。具体的には無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸、無水コハク酸がより好ましく用いられる。また、原料である飽和または不飽和のジカルボン酸無水物は、水素化生成物が同じであるならばどのような比率で混合されていてもよい。

【0009】本発明では触媒としてルテニウム化合物を用いる。ルテニウム化合物に特に制限はないが、各種のルテニウムの無機化合物、有機化合物あるいは錯体化合物などを用いることができる。具体的には塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の無機酸塩、酢酸ルテニウム等の有機酸塩、トリス（アセチルアセトン）ルテニウム等のキレート化合物、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、トリカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどの有機ホスフィン錯体化合物などがあげられる。

【0010】さらにクロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリネーブチルホスフィン）トリカルボニルルテニウム等の有機ホスフィン錯体化合物、テトラカルボニルルテニウム酸二カリウム、ペンタカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルルテニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等のカルボニル錯体化合物等が挙げられる。このルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中の

ルテニウムとして0.00001から100モル、好ましくは0.001から10モルの範囲がよい。

【0011】本発明においては、ルテニウム化合物と共に有機ホスフィン化合物が用いられる。ルテニウム化合物によっては、有機ホスフィン化合物が配位し、ルテニウム錯体を形成するものや、配位子を交換するものがあるが、何等差し支えない。例えば必要に応じて反応液中で所望のルテニウム有機ホスフィン錯体を合成して使用してもよいし、また公知の方法により、あらかじめルテニウム化合物と有機ホスフィン化合物を反応させ、ルテニウム有機ホスフィン錯体を合成して用いてもさしつかえない。もちろん、ルテニウム化合物と有機ホスフィン化合物を単に反応系に共存させるだけでも良いのは言うまでもない。

【0012】本発明で用いられる有機ホスフィン化合物は、分子内にホスフィンが含まれていれば特に制限はなく、各種の脂肪族、芳香族の有機ホスフィン化合物を使用することができる。具体的には、分子内に一つのホスフィンを有する有機モノホスフィンとして、トリ(n-ブチルホスフィン)、トリ(t-ブチルホスフィン)、トリ(n-オクチルホスフィン)、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリ(メキシトリル)ホスフィン等のトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン等のアルキルアリールホスフィン類が挙げられる。

【0013】また、分子内に二つのホスフィンを有する有機ジホスフィンとして、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、1,1'-ビス(ジトリルホスフィノ)フェロセン等のビスジアリールホスフィノフェロセン類が挙げられる。好ましくは、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンである。これらの有機ホスフィン化合物は一種または二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0014】本発明で用いられる有機ホスフィン化合物の使用量はルテニウム触媒1モルに対して、0.1から100モル、好ましくは0.5から50モルの範囲で使用される。0.1モル未満では十分な添加効果が発現されず、100モルを越えると活性が著しく低下するおそれがある。

【0015】また、本発明では反応系に第三級アルコールを添加して反応を行う。第三級アルコールとしては、例えばターシャリーブチルアルコール、ターシャリーアミルアルコール、2-エチル-2-ブタノール、トリエチルカルビノール、1,1-ジメチルベンジルアルコール、1-メチル-1-フェニルベンジルアルコール、ジメチルフェニルカルビノール、ジフェニルメチルカルビノール、トリフェニルカルビノール、3-エチル-5,5-ジメチル3-ヘキサノール等が挙げられる。好まし

くは、ターシャリーブチルアルコール、ターシャリーアミルアルコール、1,1-ジメチルベンジルアルコール、1-メチル-1-フェニルベンジルアルコール、トリエチルカルビノール、トリフェニルカルビノール、3-エチル-5,5-ジメチル-3-ヘキサノールである。

【0016】第三級アルコールの使用量は、飽和及び/又は不飽和ジカルボン酸の無水物に対して0.05から100モル、好ましくは0.1から50モルの範囲で使用される。

【0017】本発明において用いる溶媒としては基質と反応せず、水素化反応に不活性で、さらに生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。この溶媒の使用量は、反応温度において原料が溶解する程度であれば、全く限定されない。

【0018】本発明の方法による反応は、加温、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、流通式、回分式または半回分式の反応方法であってもよい。

【0019】反応温度は、通常50〜250℃、好ましくは120〜230℃である。温度をこれより高くすると副反応生成物が増加傾向があり、逆に温度をこれより低くすると反応速度の面で不利になる。また、水素の圧力は、通常10〜200kg/cm²G、好ましくは15〜120kg/cm²Gが選ばれる。これより高圧では装置上、経済上で不必要であり、これより低圧では反応速度が遅くなり不利になる。

【0020】反応時間は、温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため一概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常1〜30時間、好ましくは1〜10時間がよい。反応時間は30時間より長くても構わないが、この範囲内で充分反応は進行する。一方、1時間未満では高い転化率が得られないことがある。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1〜10時間で良い。

【0021】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0022】実施例1

100mlのステンレス製オートクレーブに、無水マレイン酸0.98g(10mmol)、ジクロロトリス

5

(トリフェニルホスフィン) ルテニウム29mg (0.03mmol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン33mg (0.06mmol)、ターシャリーブチルアルコール0.92g (12.4mmol)、テトラグライム10mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、50kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら200℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0023】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をパージし反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 γ -ブチロラクトンの収率は原料の無水マレイン酸に対し *

6

*で、71.8mol%であった。

【0024】比較例1

ターシャリーブチルアルコールを用いなかった以外は実施例1と同様に反応を行なった。反応液を分析した結果、 γ -ブチロラクトンの収率は原料の無水マレイン酸に対して、49.3mol%であった。

【0025】実施例2~6

ターシャリーブチルアルコールを種々のアルコールに変えた以外は実施例1と同様の方法で反応及び分析を行った。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

実施例	アルコール	アルコール使用量 g (mmol)	γ -ブチロラクトンの収率 (%)
2	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	0.94 (10.6)	70.9
3	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	2.03 (10.2)	62.7
4	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	2.61 (10.0)	67.9
5	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	1.18 (10.1)	75.2
6	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{t-Bu} \end{array}$	1.51 (10.5)	78.7

【0027】実施例7~9

ターシャリーブチルアルコールの代わりにターシャリアミルアルコールを用いて使用量を変えた以外は実施例

1と同様の方法で反応を行った。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

実施例	使用量 g (mmol)	γ -ブチロラク톤の収率 (%)
7	0.15 (1.7)	63.2
8	0.50 (5.7)	69.8
9	1.89 (21.5)	71.7

【0029】実施例10

無水マレイン酸の代わりに無水コハク酸を1.0g (10mmol) 用い、反応温度を180℃にした以外は実施例2と同様にして反応を行った。反応液を分析した結果、 γ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、71.7mol%であった。

* 【0030】比較例2～6

ターシャリーブチルアルコールを他のアルコール (10mmol) に変えた以外は実施例1と同様の方法で反応を行なった。結果を表3に示す。

【0031】

* 【表3】

比較例	アルコール	γ -ブチロラク톤の収率 (%)
2	メタノール	5.3
3	エタノール	7.9
4	n-ブタノール	7.2
5	2-ブタノール	36.9
6	シクロヘキサノール	33.9

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、原料として飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を液相均一系で水素化するにあたり、ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合

物の存在下、反応系に第3級アルコールを添加することにより、高活性かつ高収率でラクトン類を製造することができる。

【0033】